

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-217157  
(P2001-217157A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 G 9/038		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128245 (P2000-128245)  
(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-334964  
(32) 優先日 平成11年11月25日 (1999.11.25)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278  
株式会社ブリヂストン  
東京都中央区京橋1丁目10番1号  
(72) 発明者 大月 正珠  
東京都武蔵村山市中藤3-36-5  
(72) 発明者 遠藤 茂樹  
埼玉県所沢市下安松1045-2-203  
(72) 発明者 荻野 隆夫  
埼玉県所沢市東町11-1-906  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳 (外3名)  
Fターム (参考) 5H029 AJ07 AJ12 AJ14 AK06 AL06  
AM02 AM07 HJ02 HJ10 HJ14  
HJ20

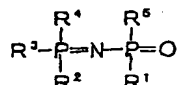
(54) 【発明の名称】 非水電解液電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液電気二重層キャパシタとして必要とされる充放電容量等の諸特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、長期安定性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が小さく、容易に製造可能で低温特性に優れる非水電解液電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】 正極と、負極と、支持塩及び25℃における比誘電率が小さくとも15で、かつ、粘度が大きくとも20 mPa・s (20 cP) のホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタである。ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率が、小さくとも30である態様、ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である態様、ホスファゼン誘導体が、下記一般式 (1) で表わされる態様等が好ましい。一般式 (1)

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、支持塩及び 25℃における比誘電率が小さくとも 15 で、かつ、粘度が大きくとも 20 mPa・s (20 cP) のホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタ。

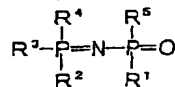
【請求項 2】 ホスファゼン誘導体の 25℃における比誘電率が、小さくとも 30 である請求項 1 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】 ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】 ホスファゼン誘導体が、下記一般式

(1) で表わされる請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。一般式 (1)

【化 1】



但し、一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び、 $R^5$  は、炭素数 1～8 のアルコキシ基又はエーテル結合を含む基を表す。

【請求項 5】 ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来の非水電解液電気二重層キャパシタと同様の、低い内部抵抗等の諸特性を維持しつつ、非水電解液の自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、界面抵抗が小さく、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能な非水電解液電気二重層キャパシタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質との間に形成される電気二重層を利用したコンデンサであり、1970年代に開発製品化され、1980年代に揺籃期を迎え、1990年代から成長展開期を迎えた製品である。

【0003】 かかる電気二重層キャパシタは、電極表面において電解液から電気的にイオンを吸着するサイクルが充放電サイクルである点で、物質移動を伴う酸化還元反応のサイクルが充放電サイクルである電池とは異なる。このため、電気二重層キャパシタは、電池と比較して瞬間充放電特性に優れ、充放電を繰り返してもこの瞬間充放電特性は殆ど劣化しない。また、電気二重層キャパシタにおいては、充放電時に充放電過電圧がないため、簡単でかつ安価な電気回路で足りる。更に、残存容量が分かり易く、-30～90℃の広範囲の温度条件下

に亘って耐久温度特性を有し、無公害性である等、電池に比較して優れた点が多いため、近年地球環境に優しい新エネルギー貯蔵製品として脚光を浴びている。

【0004】 上記電気二重層キャパシタは、正・負の分極性電極と電解質とを有するエネルギー貯蔵デバイスであり、前記分極性電極と電解質との接触界面においては、極めて短い距離を隔てて正・負の電荷が対向して配列し、電気二重層を形成する。電解質は、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担うため、分極性電極と同様に、エネルギー貯蔵デバイスの基本特性を左右する重要な物質である。

【0005】 前記電解質としては、従来、水系電解液、非水電解液、及び、固体電解質等が知られているが、電気二重層キャパシタのエネルギー密度の向上の点から、高い作動電圧を設定可能な非水電解液が特に脚光を浴び、実用化が進んでいる。かかる非水電解液としては、例えば、炭酸カーボネート（炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、γ-ブチロラクトン等の高誘電率の有機溶媒に、 $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$  や、 $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$  等の溶質を溶解させた非水電解液が現在実用化されている。

【0006】 しかし、これらの非水電解液においては、安全性において、以下のように問題があった。先ず、非水電解液が燃焼性であるため、電気二重層キャパシタが発熱等により発火した際に、危険性が高いという問題があった。

【0007】 また、電気二重層キャパシタの発熱につれ、前述の有機溶媒をベースとする非水電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電気二重層キャパシタの破裂が起こるため、危険性が高いという問題があった。

【0008】 近年、電気二重層キャパシタの実用化に伴い、電気二重層キャパシタの電気自動車、ハイブリッド車等への展開が期待されるようになり、電気二重層キャパシタの安全性に対する要求は日々高まりつつある。したがって、安全性に優れると共に、従来の非水電解液電気二重層キャパシタと同様の優れた充放電容量等の諸特性を有し、長期安定性に優れ、容易に製造可能な非水電解液電気二重層キャパシタの開発が要求されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決、又は、諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、非水電解液電気二重層キャパシタとして必要とされる低い内部抵抗等の諸特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能で低温特性に優れる非水電解液電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、

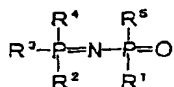
<1> 正極と、負極と、支持塩及び25℃における比誘電率が小さくとも15で、かつ、粘度が大きくとも20 mPa・s (20 cP) のホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタである。

【0011】<2> ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率が、小さくとも30である前記<1>に記載の非水電解液電気二重層キャパシタである。

<3> ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である前記<1>又は<2>に記載の非水電解液電気二重層キャパシタである。

【0012】<4> ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)で表わされる前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタである。一般式(1)

【化2】



但し、一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及び、R<sup>5</sup>は、炭素数1～8のアルコキシ基又はエーテル結合を含む基を表す。

【0013】<5> ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の非水電解液電気二重層キャパシタである。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0015】〔正極〕前記正極としては、特に制限はないが、通常、炭素系の分極性電極が好ましい。該分極性電極としては、通常、比表面積及びかさ比重が大きく、電気化学的に不活性で、抵抗が小さい等の特性を有する電極が好ましい。

【0016】前記分極性電極としては、特に制限はないが、一般的には、活性炭を含有し、必要に応じて導電剤やバインダー等のその他の成分を含有する。

## 【0017】－活性炭－

前記活性炭の原料としては、特に制限はなく、例えば、フェノール樹脂のほか、各種の耐熱性樹脂、ピッチ等が好適に挙げられる。前記耐熱性樹脂としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルサホン、ポリエーテルケトン、ビスマレイミドトリアジン、アラミド、フッ素樹脂、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド等の樹

脂が好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0018】前記正極に用いられる活性炭の形体としては、より比表面積を高くして、電気二重層キャパシタの充放電容量を大きくする点から、粉末状、繊維布状等の形体が好ましい。また、これらの活性炭は、電気二重層キャパシタの充電容量をより高くする目的で、熱処理、延伸成形、真空高温処理、圧延等の処理がなされていてもよい。

【0019】－その他の成分(導電剤、バインダー)－前記導電剤としては、特に制限はないが、黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。前記バインダーの材質としては、特に制限はないが、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の樹脂が挙げられる。

【0020】〔負極〕前記負極としては、前記正極と同様の分極性電極が好適に挙げられる。

【0021】〔非水電解液〕前記非水電解液は、支持塩及びホスファゼン誘導体を含むし、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0022】－支持塩－

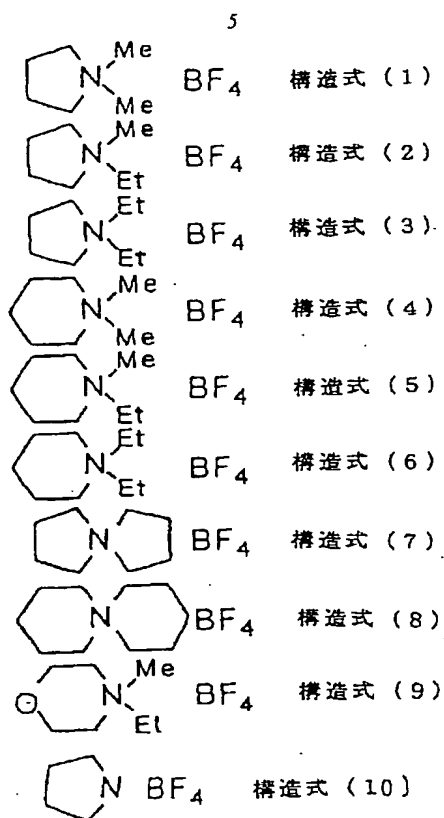
前記支持塩は、前記非水電解液において、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担う溶質であり、非水電解液の導電性を効果的に向上させることが可能な点で、多価イオンを形成し得る四級アンモニウム塩が好ましい。

【0023】前記四級アンモニウム塩としては、例えば、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N・BF<sub>4</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N・BF<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・ClO<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・PF<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・AsF<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・SbF<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・BCH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・B(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N・B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等が好適に挙げられる。あるいは、これらの四級アンモニウム塩のヘキサフルオロ磷酸塩でも構わない。更に、四級アンモニウム塩の溶解度を向上させる目的で、四級アンモニウム塩の分極率を大きくするために、異なるアルキル基がN原子に結合したアンモニウム塩を使用してもよい。

【0024】更に、前記四級アンモニウム塩としては、例えば、以下の構造式(1)～(10)で表わされる化合物等が好適に挙げられる。

## 【0025】

【化3】



尚、上記構造式において、Meは、メチル基を表わし、Etは、エチル基を表わす。

【0026】これらの四級アンモニウム塩の中でも、高い導電性を確保する点からは、陽イオンとして (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>や、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>等が発生し得る塩が好ましい。また、式量が小さい陰イオンが発生し得る塩が好ましい。これらの四級アンモニウム塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】前記支持塩の配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.5～1.5モルが好ましく、0.5～1.0モルがより好ましい。前記配合量が、0.5モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、充放電特性に支障をきたすことがある一方、1.5モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記四級アンモニウム塩の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、充放電特性に支障をきたすことがある。

【0028】—ホスファゼン誘導体—

前記ホスファゼン誘導体は、電気二重層キャパシタのエネルギー密度向上の点から、液状の溶媒である必要がある。前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下の通りである。従来、非水電解液電気二重層キャパシタにおける非水電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした非水電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、キャパシタが

異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガスによりキャパシタの破裂・発火が起こることがあるため危険性が高い。

【0029】一方、これら従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス等の作用によって、前記非水電解液が優れた自己消火性ないし難燃性を発現し得るため、前述のような危険性を低減することが可能となる。

【0030】尚、自己消火性とは、下記「自己消火性・難燃性の評価方法」において、着火した炎が25～100mmラインの間で消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態をいう。又、難燃性とは、下記「自己消火性・難燃性の評価方法」において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態をいう。

【0031】—自己消火性・難燃性の評価方法—  
前記自己消火性・難燃性の評価は、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに0.2mlの各種電解液を染み込ませ、127mm×12.7mmの試験片を作製して行った。

【0032】前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率としては、小さくとも15であることが必要とされ、15～90が好ましく、30～90がより好ましい。

【0033】前記比誘電率が、15未満の場合には、前記四級アンモニウム塩等の支持塩が解離し難くなり、非水電解液中の自由イオンの数が少なくなるため、非水電解液に十分な導電性を付与することができず、非水電解液電気二重層キャパシタの充放電容量が小さくなってしまふ。

【0034】尚、前記比誘電率は、インピーダンスアナライザー装置（ファンクションジェネレーター、ソーラトロン社製）を用い、平行平板コンデンサー電極により、下記測定方法・条件で測定して得られた値である。

—測定方法・条件—  
ステンレス製の容量3mlの平行平板コンデンサー電極ユニットを用い、非水電解液の容量が0mlの時、及び、非水電解液が3ml充填された時のコンデンサ容量（それぞれC<sub>0</sub>、C）を求めた。ここで、 $\epsilon = \epsilon \cdot S / d$ 、 $C_0 = \epsilon_0 \cdot S / d$ であり、比誘電率は、 $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = C / C_0$ で求めることができる。

【0035】前記ホスファゼン誘導体の25℃における粘度としては、大きくとも20mPa・s（20cP）であることが必要とされ、大きくとも10mPa・s（10cP）が好ましい。前記粘度が、前記数値範囲内であれば、非水電解液に他の低粘度の共溶媒を併用しな

くとも十分な導電率を付与し得る。従って、長期に亘って安定した非水電解液電気二重層キャパシタを容易に製造することが可能となる。

【0036】尚、本発明において、粘度は、粘度測定計（R型粘度計Model RE500-SL、東機産業（株）製）を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm、及び、50rpmの各回転速度で120秒間ずつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

【0037】前記非水電解液電気二重層キャパシタの内部抵抗（Ω）としては、0.1～0.3（Ω）が好ましく、0.1～0.25（Ω）がより好ましい。ここで、前記内部抵抗（Ω）は、公知の内部抵抗の測定方法、例えば、充放電曲線を測定し、その際、充電停止（Charge Rest）又は放電停止（Discharge Rest）に伴う電位のふれ幅を測定する方法により得ることができる。

【0038】尚、前記非水電解液電気二重層キャパシタの容量としては、充放電容量（mAh/g）で、140～145mAh/g程度が好ましく、143～145mAh/g程度がより好ましい。ここで、前記充放電容量は、公知の測定方法により測定することができる。

【0039】前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、発火の抑制等の点で、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。

【0040】前記ホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。前記分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、より効果的に、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。

【0041】また、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕促し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0042】前記ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。前記含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを添加することにより得られる効果が発揮されないことがある一方、80重量%を超えると、非水電解液の粘度が高くなるために、良好な導電性を維持し得なくなることがある。前記ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

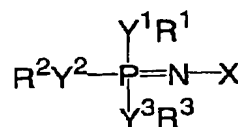
【0043】前記ホスファゼン誘導体としては、常温（25℃）において液体であれば、特に制限はないが、

例えば下記一般式（2）で表される鎖状ホスファゼン誘導体が好適である。

【0044】通常、比誘電率の高い溶媒は高粘度である場合が多いため、かかる溶媒を非水電解液に用いるには、低粘度の共溶媒を所定量含有させて、非水電解液を低粘度化する必要がある。一方、本発明において用いるホスファゼン誘導体は、比誘電率が高く、かつ、低粘度であるため、特に低粘度化を目的として他の共溶媒を用いる必要はない。このため、非水電解液の作製が容易であると共に、溶媒の層分離等が起こらないことから、長期に亘って安定した非水電解液電気二重層キャパシタの製造が可能となる。

【0045】一般式（2）

【化4】



但し、一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び、 $R^3$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $X$ は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、及び、 $Y^3$ は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0046】一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び、 $R^3$ としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基等が好ましい。 $R^1$ ～ $R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

【0047】一般式（2）において、前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1$ ～ $R^3$ としては、総てメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0048】一般式（2）において、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、

(6)

9

インブチル基、パレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

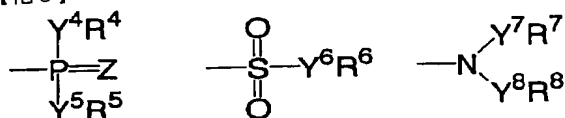
【0049】これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0050】一般式(2)において、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、及び、 $Y^3$ で表される基としては、例えば、 $CH_2$ 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、 $CH_2$ 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましい。特に、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、及び、 $Y^3$ が、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。 $Y^1 \sim Y^3$ は、総て同一種類でもよく、いくつかが互いに異なる基でもよい。

【0051】一般式(2)において、 $X$ としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0052】一般式(3)

【化5】



有機基(A)    有機基(B)    有機基(C)

但し、一般式(3)において、 $R^4 \sim R^8$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $Y^4 \sim Y^8$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 $Z$ は2価の基又は2価の元素を表す。

【0053】一般式(3)において、 $R^4 \sim R^8$ としては、一般式(2)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。 $R^4$ と $R^5$ とは、及び、 $R^7$ と $R^8$ とは、互いに結合して環を形成していてもよい。一般式(3)において、 $Y^4 \sim Y^8$ で表される基としては、一般式(2)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素の場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一

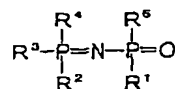
の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。一般式(3)において、 $Z$ としては、例えば、 $CH_2$ 基、 $CHR$ ( $R$ は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 $NR$ 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素が挙げられ、これらの中でも、 $CH_2$ 基、 $CHR$ 基、 $NR$ 基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素が好ましい。特に、硫黄、セレンの元素である場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。

【0054】一般式(3)において、有機基としては、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を付与し得る点で、有機基(A)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基(B)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0055】前記一般式(2)～(3)における $R^1 \sim R^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $Z$ を適宜選択することにより、より好適な粘度、導電性の非水電解液の合成が可能となるが、これらの中でも、本発明においては、低粘度・高誘電率のホスファゼン誘導体を用いる必要があり、かかる観点から、下記一般式(1)で表されるホスファゼン誘導体がより好ましい。

【0056】一般式(1)

【化6】



ただし、一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び、 $R^5$ は、炭素数1～8のアルコキシ基又はエーテル結合を含む基を表す。

【0057】一般式(1)において、前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。又、前記エーテル結合を含む基としては、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又は総てがエトキシ基であるのが特に好ましい。一般式(1)において、前記アルコキシ基又はエーテル結合を含む基中の水素元素は、前述のハロゲン元素で置換されているのが好ましい。以上述べたホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】[その他の部材] 前記その他の部材としては、セパレーター、集電体、容器等が挙げられる。前記

セパレーターは、非水電解液電気二重層キャパシタの短絡防止等を目的として、正負電極間に介在される。該セパレーターとしては、特に制限はなく、通常、非水電解液電気二重層キャパシタのセパレーターとして用いられる公知のセパレーターが好適に用いられる。その材質としては、例えば、微多孔性フィルム、不織布、紙等が好適に挙げられる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄膜フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50 $\mu$ m程度のポリプロピレン又は

ポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。  
【0059】前記集電体としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの集電体として用いられる公知のものが好適に用いられる。集電体としては、電気化学的耐食性、化学的耐食性、加工性、機械的強度に優れ、低コストであるものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等の集電体層等が好ましい。

【0060】前記容器としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの容器として用いられる公知のものが好適に挙げられる。前記容器の材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等が好適である。

【0061】前記セパレーター、集電体、及び、容器のほか、前記その他の部材としては、通常非水電解液電気二重層キャパシタに使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0062】〔非水電解液電気二重層キャパシタ〕本発明の非水電解液電気二重層キャパシタの形態としては、特に制限はなく、シリンダ型（円筒型、角型）、フラット型（コイン型）等の公知の形態が、好適に挙げられる。これらの非水電解液電気二重層キャパシタは、例えば、種々の電子機器、産業用機器、航空用機器などのメモリーバックアップ用や、玩具、コードレス用機器、ガス機器、瞬間湯沸し機器等の電磁ホールド用や、腕時計、柱時計、ソーラ時計、AGS腕時計等の時計用の電源等として好適に用いられる。以上説明した本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、電気二重層キャパシタとして必要とされる充放電容量等の諸特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより長期安定性に優れ、容易に製造可能で低温特性に優れる。

【0063】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。なお、本実施例において、溶液の粘度は前述の粘度測定計（R型粘度計Model RE500-SL、東機産業（株）製）を用い、前述の方法によって測定した。

【0064】（実施例1）

〔非水電解液の調製〕ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>~Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物、25℃における粘度：5.8mPa・s（5.8cP）、引火点：155℃、）の50mlに、テトラエチルアンモニウムフルオロボレート（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>N・BF<sub>4</sub>（四級アンモニウム塩）を0.5mol/kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。尚、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、18.5であった。

【0065】—自己消火性ないし難燃性の評価—

得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様に、下記に示すように評価を行った。結果を表1に示す。

【0066】

<難燃性の評価>着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

<自己消火性の評価>着火した炎が、25~100mmラインの間で消火し、かつ、網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

<燃焼性の評価>着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

【0067】〔正極・負極（分極性電極）の作製〕活性炭（商品名：Kuractive-1500、クラレケミカル（株）製）、アセチレンブラック（導電剤）及びテトラフルオロエチレン（PTFE）（バインダー）を、それぞれ、質量比（活性炭／アセチレンブラック／PTFE）で8／1／1となるように混合し、混合物を得た。得られた混合物の100mgを採取し、これを20mmφの耐圧カーボン製容器に入れて、圧力150kgf/cm<sup>2</sup>、温度25℃の条件下で圧粉成形し、正極及び負極（分極性電極）を作製した。

【0068】〔非水電解液電気二重層キャパシタの作製〕得られた正極及び負極と、アルミニウム金属板（集電体）（厚み：0.3mm）と、ポリプロピレン／ポリエチレン膜（セルガード#3501）（セパレーター）（厚み：25 $\mu$ m）と、を用いてセルを組み立て、真空乾燥によって十分に乾燥させた。

【0069】前記セルを前記非水電解液で含浸し、非水電解液電気二重層キャパシタを作製した。

【0070】—内部抵抗値の測定、長期安定性の評価—得られた非水電解液電気二重層キャパシタについて、前述の「内部抵抗の測定方法」と同様に、初期及び20サイクル充電・放電後の内部抵抗を測定し、長期安定性の評価とした。結果を表1に示す。

【0071】（実施例2）実施例1の「非水電解液の調製」において、前記ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））を、ホスファゼン誘導体（鎖状MO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が、総てメトキシ基であり、Zが酸素である化合物、25℃における粘度：4.8 mPa・s（4.8 cP）、引火点：150℃））に代えた外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。尚、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、18.0であった。又、実施例1と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、内部抵抗の測定を行って長期安定性の評価とした。結果を表1に示す。

【0072】（実施例3）実施例1の「非水電解液の調製」において、前記ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））を、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量：12.4重量%）したホスファゼン誘導体（25℃における粘度：11.4 mPa・s（11.4 cP）、引火点：257℃）に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。尚、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の2

5℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、39であった。又、実施例1と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、内部抵抗の測定を行って、長期安定性の評価とした。結果を表1に示す。

【0073】（比較例1）実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>5</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物を、ホスファゼン誘導体（環状MEE型ホスファゼン誘導体（下記構造式において、Rが総てメトキシエトキシエトキシ基である化合物、25℃における粘度：59.6 mPa・s（59.6 cP））に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、内部抵抗の測定を行って、長期安定性の評価を行ったところ、ホスファゼン誘導体の粘度が高過ぎて、導電率の値が低すぎた（内部抵抗が高過ぎた）。結果を表1（比較例1-1）に示す。尚、本比較例で用いた前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、10.0であった。

【0074】（PNR<sub>2</sub>）<sub>3</sub>・・・構造式

【0075】一方、得られた非水電解液に、ジエチルカーボネート（25℃における粘度：0.75 mPa・s（0.75 cP）を30体積%含有させ、非水電解液を作製した後、上記と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、内部抵抗の測定により、長期安定性の評価を行ったところ、非水電解液の低粘度化により、優れた導電率・内部抵抗の値を示した。結果を表1（比較例1-2）に示す。

【0076】

【表1】

	ホスファゼン誘導体の比誘電率	電池の内部抵抗(Ω)の測定		自己消火性ないし難燃性の評価
		初期充電・放電前	20サイクル充電・放電後	
実施例1	18.5	0.22	0.22	難燃性
実施例2	18.0	0.21	0.21	難燃性
実施例3	39.0	0.22	0.22	難燃性
比較例1-1	10.0	0.46	0.56	難燃性
比較例1-2		0.19	0.20	自己消火性



15

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、従来の非水電解液電気二重層キャパシタと同様の、低い内部抵抗等の諸特性を維持しつつ、非水電解液の自己消火性ないし難燃性、耐

(9)

特開2001-217157

16

劣化性に優れ、界面抵抗が小さく、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能で低温特性に優れた非水電解液電気二重層キャパシタを提供することができる。